



2001 DE 314

CJ

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 45 778 A 1**

21 Aktenzeichen: 101 45 778.2  
22 Anmeldetag: 17. 9. 2001  
43 Offenlegungstag: 3. 4. 2003

51 Int. Cl. 7:  
**C 07 C 25/22**  
C 07 C 43/00  
C 07 C 69/00  
C 07 C 331/28  
C 07 C 255/49  
C 07 F 7/18  
C 07 D 319/06  
G 09 F 9/35  
G 02 F 1/137

DE 101 45 778 A 1

71 Anmelder:  
Clariant International Limited, Muttenz, CH

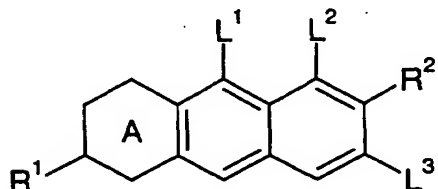
74 Vertreter:  
Güthlein, P., Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 65197  
Wiesbaden

72 Erfinder:  
Wingen, Rainer, Dr., 65795 Hattersheim, DE;  
Hornung, Barbara, Dipl.-Ing., 63594 Hasselroth, DE;  
Schmidt, Wolfgang, Dr., 63303 Dreieich, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Fluorierte Anthracene und ihre Verwendung in Flüssigkristallmischungen

57 Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) sowie Flüssigkristallmischungen, enthaltend diese Verbindungen und deren Verwendung in Flüssigkristalldisplays



(I)

worin bedeuten:

L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> gleich oder verschieden H oder F, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> F sein muss, R<sup>1</sup> ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

b) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CC-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenylen-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder

c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

R<sup>2</sup> Wasserstoff, F, Cl, CN, -NCS, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH=CF<sub>2</sub> oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12

C-Atomen, worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder

b) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CC-, Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder

c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder ...

MIS

Eing. am 04.04.03 von .....  
Prüg. am ..... von .....

DE 101 45 778 A 1

## Beschreibung

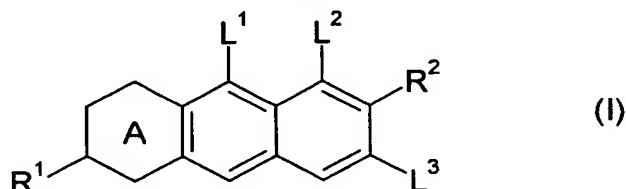
[0001] Für immer mehr Anwendungen von LCDs – beispielsweise für den Einsatz in Automobilen, in denen ohne weiteres ein Temperaturbereich von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  auftreten kann, aber auch für tragbare Geräte wie Mobiltelefone und Notebook-PCs – werden Flüssigkristallmischungen benötigt, die einerseits einen sehr weiten Arbeits-Temperaturbereich aufweisen, andererseits eine möglichst geringe Schwellspannung besitzen.

[0002] Es besteht daher eine anhaltende Nachfrage nach neuen, geeigneten Flüssigkristallmischungen und -Mischungskomponenten. Wie bei Ichinose et al. (IDW'00, Abstr. LCT4-3) oder in DE-A 100 50 071 beschrieben, sind Materialien gesucht, bei denen Koexistenz von hoher optischer Anisotropie ( $\Delta n$ ) und geringer Rotationsviskosität gegeben ist – wobei andere Parameter wie z. B. hohe Absolutwerte der dielektrischen Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ), ebenfalls gefordert werden, neben weiteren anwendungsrelevanten Parametern.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue Komponenten für die Verwendung in nematischen oder cholesterischen oder chiral-smektischen Flüssigkristallmischungen bereit zu stellen, die über hohe Absolutwerte der dielektrischen Anisotropie kombiniert mit einem günstigen Verhältnis von Viskosität und Klärpunkt verfügen. Darüber hinaus sollen die Verbindungen in hohem Maße licht- und UV-stabil sowie thermisch stabil sein. Ferner sollen sie geeignet sein, hohe, voltage holding ratio (VHR) zu realisieren. Ferner sollten sie synthetisch gut zugänglich und daher potentiell kostengünstig sein.

[0004] Aus den Anthracen-Derivaten mit 2-(4-subst.)-Styryl-Substituenten (Helv.Chim.Acta 52, 2521 1969)) bzw. 2-(4-subst.)-Benzylidenamino-Substituenten (Bull.Chem.Soc.Jpn. 50, 1009 (1977)), den bekannten Derivaten des 1,2,3,4-Tetrahydroanthracens (J. Org.Chem. 56, 989 (1991)), den bekannten Mono- und Difluor-anthracenen (Isr. J. Chem. 11, 791 (1973); Synlett 1998, 301), Tetrafluor-tetrahydroanthracenen (J. Chem.Soc. Perkin Trans.1 1972, 2372), Tetrafluoranthracenen (J. Fluorine Chem. 29, 417, 1985), den 9,10-Diphenylanthracenen (JP-A 61 281 193), substituierten Anthracen (EP 915 144) sowie den Cholesterinestern von Anthracen (WO 88/00938) lässt sich eine Eignung fluor-substituierter Derivate dieser Ringsysteme als Komponente von Flüssigkristallmischungen für den Fachmann nicht ableiten.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel (I) sowie Flüssigkristallmischungen enthaltend diese Verbindungen



worin bedeuten:

$L^1, L^2, L^3$  gleich oder verschieden H oder F, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von  $L^1, L^2, L^3$  F sein muss

$R^1$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$  oder  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder
- b) eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenyl-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

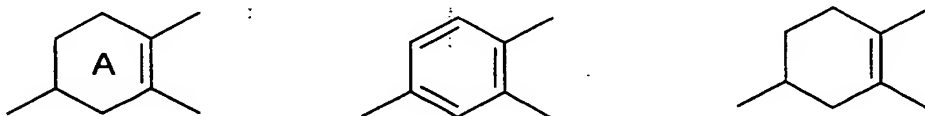
$R^2$  Wasserstoff, F, Cl, CN,  $-\text{NCS}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCHF}_2$ ,  $\text{OCH}_2\text{F}$ ,  $\text{OCH}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{OCH}=\text{CF}_2$  oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$  oder  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder
- b) eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder
- c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder

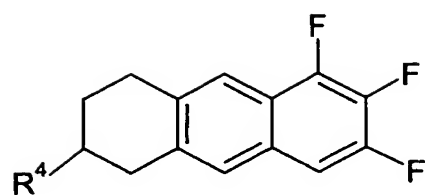
oder die Gruppierung  $-\text{M}^2-\text{A}^2-\text{R}^3$ , worin bedeuten  $\text{M}^2$   $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{CF}=\text{CF}-$  oder eine Einfachbindung bedeutet

$\text{A}^2$  1,4-Phenylen, worin ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CN und/oder  $\text{COF}_3$  oder bis zu drei H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei H-Atome durch  $\text{CH}_3$  und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, worin ein H-Atom durch  $\text{CH}_3$  oder F ersetzt sein kann oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeutet

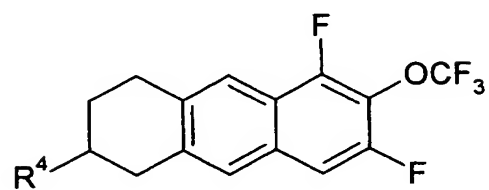
$\text{R}^3$  dieselben Bedeutungsmöglichkeiten wie  $\text{R}^2$ , ausgenommen  $-\text{M}^2-\text{A}^2-\text{R}^3$ , hat oder für einen der folgenden Reste steht:



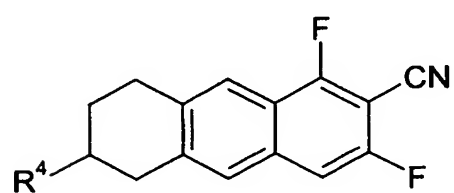
[0006] Bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Ik)



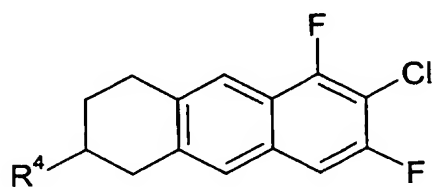
(Ia)



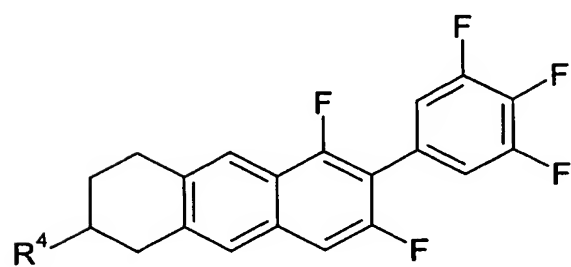
(Ib)



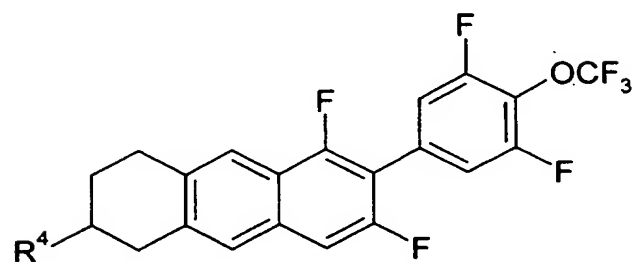
(Ic)



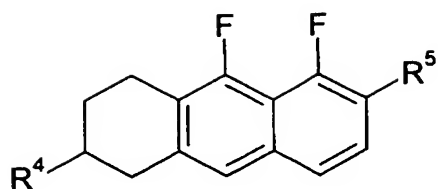
(Id)



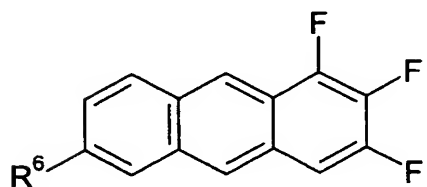
(Ie)



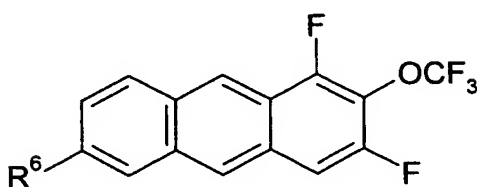
(If)



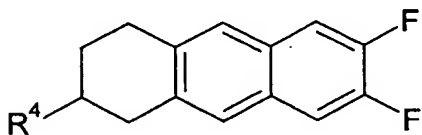
(lg)



(lh)



(li)



(lk)

[0007] Hierin bedeuten

$R^4$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin eine nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O- ersetzt sein kann und/oder eine  $CH_2$ -Gruppe durch Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenylen-1,4-diyl ersetzt sein kann

$R^5$  Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- b) eine  $CH_2$ -Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder
- c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

oder die Gruppierung -M<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>, worin bedeuten

M<sup>2</sup> -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>O-, -O-CF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CO-O-, -O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -OC(=O)CF=CF- oder eine Einfachbindung

A<sup>2</sup> 1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei H-Atome durch CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, worin ein H-Atom durch CH<sub>3</sub> oder F ersetzt sein kann oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl

R<sup>3</sup> Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- b) eine  $CH_2$ -Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder
- c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

$R^6$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen worin

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
- b) eine nicht dem Ringsystem benachbarte  $CH_2$ -Gruppe durch -C≡C- oder -CH=CH- ersetzt sein kann und/oder

- c) eine -CH<sub>2</sub>-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl ersetzt sein kann und/oder  
 d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können.

[0008] Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert. 5

[0009] In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen. Auch können sie dazu dienen um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren. 10

[0010] Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen Zumischmengen die dielektrische Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ) zu beeinflussen.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen der Formel (I) sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Mischungen und Flüssigkristallmischungen enthaltend Verbindungen der Formel (I). 15

[0012] Die Verbindungen der Formel (I) können in verschiedenen Flüssigkristallmischungen eingesetzt werden. Sie eignen sich im Falle von nematischen Mischungen besonders für "Activ Matrix Displays" (AM-LCD) (siehe z. B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-22, SID International Symposium 1997, B.B: Bahadur, Liquid Crystal Applications and Uses, Vol. 1, p. 410, World Scientific Publishing, 1990, E. Lüder, Recent Progress of AMLCD's, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Display Research Conference, 1995, p. 9-12) und "in-plane-switching Displays" (IPS-LCD), im Falle von smektischen Flüssigkristallmischungen für geeignet smektische (ferroelektrische oder antiferroelektrische) Displays. 20

[0013] Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. In diesem Sinne geeignete Mischungskomponenten sind insbesondere in WO 00/36054, DE-A-195 31 165 sowie EP-A-0 893 424 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. 25

[0014] Gegenstand der Erfindung sind daher auch Flüssigkristallmischungen, dadurch gekennzeichnet dass sie mindestens eine Verbindung der Formel (I), vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Flüssigkristallmischung enthalten. Vorzugsweise enthalten die Mischungen mindestens 3 weitere Komponenten. Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus auch elektrooptische Anzeigeelemente (Displays), die die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten. 30

[0015] Bevorzugt sind Displays, die die erfindungsgemäßen nematischen oder smektischen (ferroelektrischen oder antiferroelektrischen) Mischungen in Kombination mit Aktiv-Matrix-Elementen enthalten.

[0016] Die erfindungsgemäßen Anzeigeelemente (Displays) sind üblicherweise so aufgebaut, dass eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z. B. aus Glas) sind. Darüber hinaus können sie Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterschichten enthalten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch-nichtlineare Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (siehe z. B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987). 35

[0017] Beispielhaft ist im nachfolgenden Schema 1 ein möglicher Syntheseweg zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei auch andere Verfahren denkbar und möglich sind. 40

[0018] Folgende Abkürzungen werden verwendet: 45

n-BuLi: n-Buthyllithium

DCC: Dicyclohexylcarbodiimid

DDQ: 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon

DEAD: Diethylazodicarboxylat (Azodicarbonsäurediethylester)

Diglyme: Diethylenglykoldimethylether 50

DMAP: 4-(Dimethylamino)pyridin

DME: Dimethoxyethan

DMF: N,N-Dimethylformamid

KOtBu: Kalium-tertbutylat

LICOR: Lithiumorganyl + Kalium-tertbutylat 55

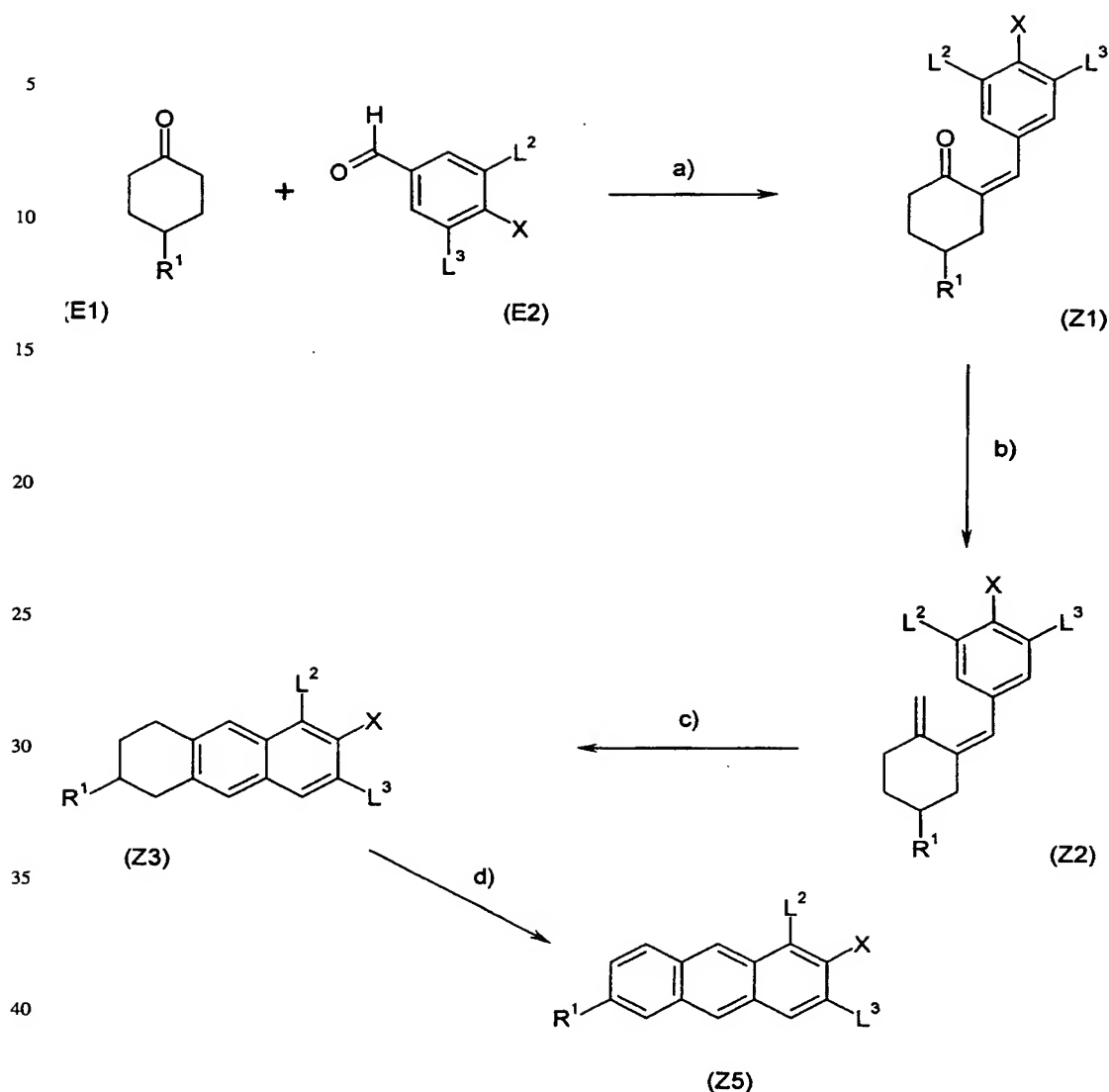
LiTMP: Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid

MTBE: tert-Butylmethylether

NMP: N-Methylpyrrolidon

4-TsOH: 4-Toluolsulfonsäure 60

Schema 1



a) analog J. Org.Chem. 22, 1161 (1957)

b) 1.  $[(PPh_3)CH_3]Br/BuLi$  2. (Z1) 3.  $H_2O$  analog J. Org.Chem. 56, 989 (1991)

c) h · v, Benzol analog J. Org.Chem. 56, 989 (1991)

d) DDQ analog J. Chem.Soc.1954; 3569

**[0019]** Die für die Synthese von (I) nach Schema 1 benötigten Edukte (E1) sind literaturbekannt und überwiegend kommerziell erhältlich:

4-Methylcyclohexanon [589-92-4]; 4-Ethylcyclohexanon [5441-51-0];

4-Propylcyclohexanon [40649-36-3]; 4-Butylcyclohexanon [61203-82-5];

4-Pentylcyclohexanon [61203-83-6]; 4-Hexylcyclohexanon [5441-57-6];

4-Heptylcyclohexanon [16618-75-0]; 4-(4-Methylcyclohexyl)cyclohexanon [151772-66-6]; 4-(4-Ethylcyclohexyl)cyclohexanon [150763-46-5];

4-(4-Propylcyclohexyl)cyclohexanon [82832-73-3];

4-(4-Butylcyclohexyl)cyclohexanon [92413-47-3];

4-(4-Pentylcyclohexyl)cyclohexanon [87625-10-3];

4-(4-Hydroxyphenyl)cyclohexanon [105640-07-1]

**[0020]** Cyclohexane mit speziellen Resten, z. B. Cyclopropyl oder Dimethylsilyl, können ausgehend von Cyclohexan-1,4-dion-monoethylenketal [4746-97-8] erhalten werden.

**[0021]** Nachstehende Edukte (E2) sind literaturbekannt und zum Teil kommerziell erhältlich:

$X = H, L^1 = L^3 = F$  3,5-Difluorbenzaldehyd [32085-88-4]

$X = F, L^1 = L^3 = F$  3,4,5-Trifluorbenzaldehyd [132123-54-7]

$X = OCH_3, L^1 = L^3 = F$  3,5-Difluor-4-methoxy-benzaldehyd [654-11-5]

$X = NCS, L^1 = L^3 = F$  3,5-Difluor-4-isothiocyanato-benzaldehyd [243651-31-2]

$X = Br, L^1 = L^3 = F$  4-Brom-3,5-difluor-benzaldehyd [135564-22-6]

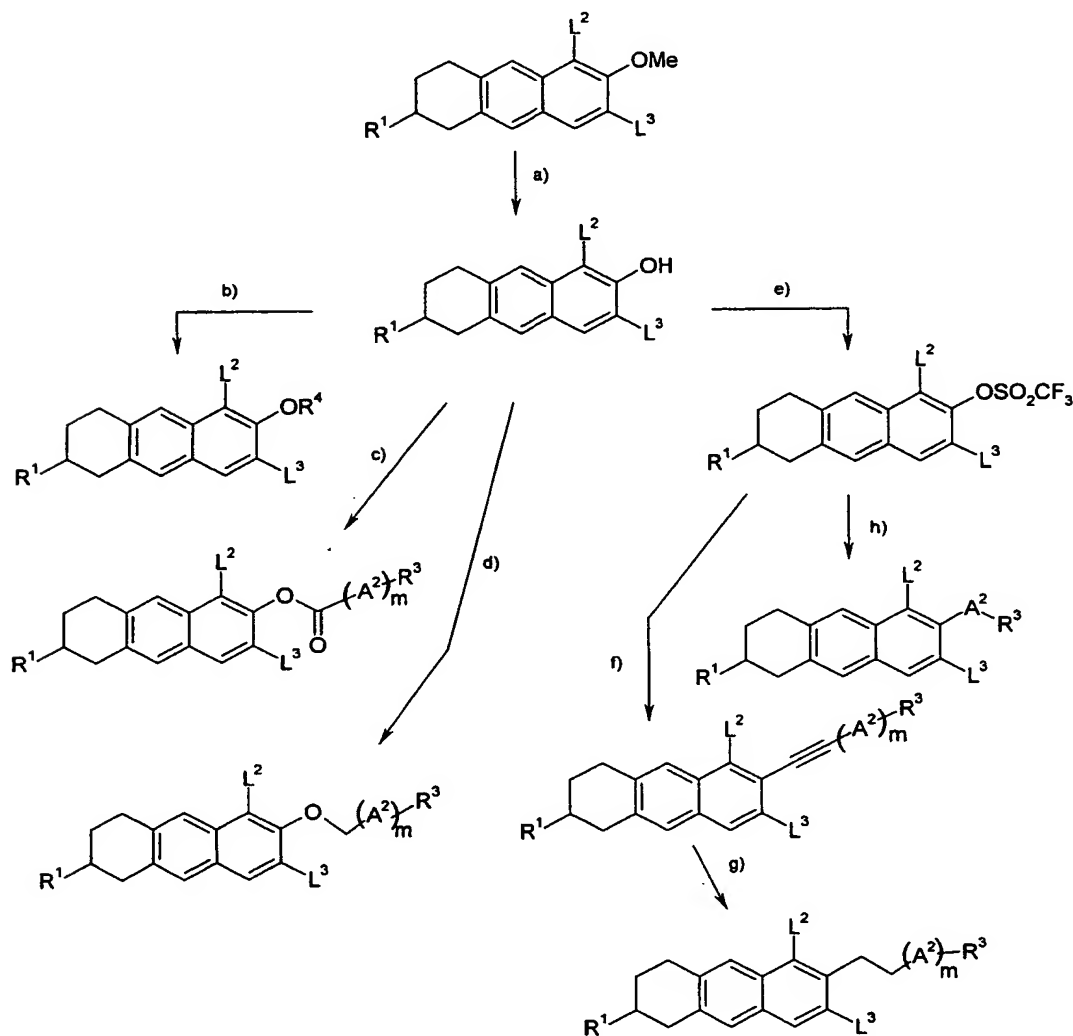
X = Cl,  $L^1 = L^3 = F$  4-Chlor-3,5-difluor-benzaldehyd lässt sich analog der Bromverbindung nach Liq.Crystals 23, 575 (1997) herstellen.

X =  $CF_3$ ,  $L^1 = L^3 = F$  lässt sich aus der literaturbekannten 3,5-Difluor-4-trifluormethylbenzoesäure [261945-09-9] durch Rosenmund-Reduktion analog J. Am.Chem.Soc. 108, 2608 (1986) herstellen.

X =  $OCHF_2$ ,  $L^1 = L^3 = F$  lässt sich aus der literaturbekannten 3,5-Difluor-4-difluormethoxybenzoesäure [176508-82-0] durch Rosenmund-Reduktion analog J. Am.Chem.Soc. 108, 2608 (1986) herstellen.

[0022] Nach Durchführung der Schritte a), b) und c) erhält man direkt die Verbindungen (Ia) entsprechend (Z3) mit X=F, (Ib) entsprechend (Z3) mit X =  $OCF_3$  und (Id) entsprechend (Z3) mit X=Cl.

Schema 2



a)  $HBr/CH_3COOH$

b)  $R^4Br/K_2CO_3/MEK$

c)  $R^3(-A^2)_m-COOH/DCC/DMAP/CH_2Cl_2$

d)  $R^3(-A^2)_m-CH_2OH/DEAD/PPh_3/THF$

e)  $(F_3CSO_2)_2O/Pyridin$

f)  $R^3(-A^2)_m-C \equiv CH/Pd(PPh_3)_2Cl_2/CuI/NEt_3$

g)  $H_2/Pd-C/THF$

h)  $R^3-A^2-B(OH)_2/Pd(PPh_3)_4/Na_2CO_3/Toluol/EtOH/H_2O$

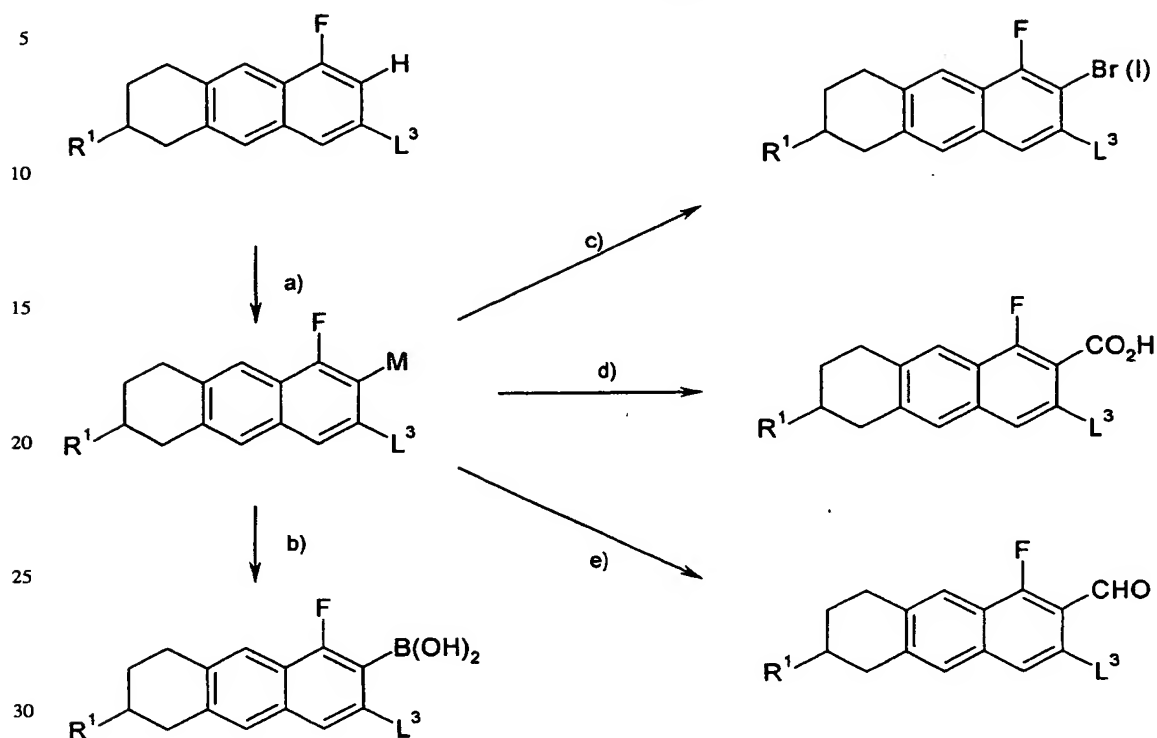
[0023] Analog kann (Ic) entsprechend (Z4) mit X=CN aus (Z3) mit X=Br durch Umsetzung mit  $CuCN/NMP$  analog WO 91/05780 erhalten werden.

[0024] (Ie) und (If) können aus (Z3) mit X = Br (oder X =  $OCH_3$ , wie in Schema 2 dargestellt) durch Suzuki-Reaktion mit 3,4,5-Trifluorphenylboronsäure {im Falle (Ie)} bzw. 3,5-Difluor-4-trifluormethoxyphenylboronsäure {im Falle (If)} erhalten werden. (Ig) kann gem. Schema 1 erhalten werden, indem eine Verbindung (Z3) mit  $L^2=F$  und  $L^3=H$  mit einem elektrophilen Fluorierungsmittel, z. B. F-TEDA- $BF_4$  analog Taylor et al., Tetrahedron 55, 12431 (1999) umgesetzt wird.

[0025] Weitere Verbindungen der Formel (I) können hergestellt werden durch Funktionalisierung entsprechender Zwischenstufen (Z3); in Schema 2 beispielhaft dargestellt für den Fall (Z3) =  $OCH_3$ , in Schema 3 beispielhaft dargestellt für

den Fall (Z3) = H bzw. (Z3) = Br, falls (E2) 4-Brom-3,5-difluorbenzaldehyd ist.

Schema 3



[0026] M = Li, K

- a) n-BuLi/THF/Hexan oder n-BuLi/KOtBu/THF/Hexan oder sec-BuLi/THF/Cyclohexan oder LiTMP/THF/Hexan  
 b) 1. B(OMe)<sub>3</sub> 2. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
 c) Br<sub>2</sub> (bzw. I<sub>2</sub>)  
 d) 1. CO<sub>2</sub> 2. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
 e) 1. DMF 2. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

[0027] Die weitere Umsetzung der funktionellen Derivate der Verbindungen (I) in den Schemata 2 und 3 zu den Endverbindungen – z. B. über Veresterung der Carbonsäure, über Suzuki-Reaktion der Boronsäure, über Wittig-Reaktionen des Aldehyds oder Acetalisierung (zu Dioxanen) des Aldehyds – erfolgt nach dem Fachmann geläufigen Methoden.

[0028] Die Herstellung der für die Synthesen nach Schema 1 bzw. 2 benötigten, beispielsweise alkyl-, alkenyl- oder alkoxy-substituierten, gegebenenfalls zusätzlich fluorierten Benzoesäuren, Cyclohexancarbonsäuren und Phenylacetylene, Phenylboronsäuren, Brombenzole und 2-Alkylpropan-1,3-diole und deren Umsetzungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 96/00710, WO 96/30344, Liq. Cryst. 1995, 18, 1, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43, Liq. Cryst. 1997, 23, 389, Synthesis 1996, 589, WO 92/11241, EP-A 0665825 und J. Mater. Chem. 1999, 9, 1669 beschrieben. Entsprechend substituierte Benzylalkohole und (Hydroxymethyl)-cyclohexane R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>OH lassen sich beispielsweise aus den entsprechenden Benzoesäuren bzw. Cyclohexancarbonsäuren R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-COOH durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (allg. Arbeitsvorschrift: Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin 1984, Kap. 7.3.4) erhalten. Deren Bromierung mit Phosphortribromid (analog J. Org. Chem. 1984, 49, 2534–2540) liefert die Benzylbromide bzw. (Brommethyl)-cyclohexane R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>Br. Anschließende Umsetzung mit Triphenylphosphin in Xylol liefert die Triphenylphosphoniumbromide R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>-P(Ph<sub>3</sub>)Br. Entsprechend substituierte Benzaldehyde und Cyclohexancarboxaldehyde R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-CHO sind beispielsweise durch Reduktion des jeweiligen Carbonsäureesters R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-COOR (Bull. Korean. Chem. Soc. 1999, 20, 1373) oder Oxidation der zuvor genannten Benzylalkohole und (Hydroxymethyl)-cyclohexane R<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>OH (Tetrahedron Lett. 1968, 30, 3363) erhältlich.

[0029] Die Synthese spezieller Reste erfolgt beispielsweise nach DE-A-195 28 085, DE-A-195 32 292 und DE-A-196 54 487. Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) mit 1-Cyclohexen-1,4-diyl oder 2-Fluor-1-cyclohexen-1,4-diyl- oder 4-Fluor-3-cyclohexen-1-yl-Einheit werden wie in Liq. Cryst. 1997, 23, 69, DE-A-44 27 266, DE-A-196 07 996, DE-A-195 28 665 und EP-A-0 736 513 beschrieben hergestellt. Was die Synthese weiterer spezieller Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> angeht, sei zusätzlich beispielsweise verwiesen auf EP-A-0 355 008 (für Verbindungen mit siliziumhaltigen Seitenketten), US 4,798,680 (für optisch aktive Verbindungen mit 2-Fluoralkyloxy-Einheit), EP-A-0 552 658 (für Verbindungen mit Cyclohexylpropionsäureestern) und EP-A-0 318 423 (für Verbindungen mit Cyclopropylgruppen in der Seitenkette).

[0030] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.



## Beispiel 1

2-Propyl-5,6,7-trifluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen [(Ia) mit R<sup>4</sup> = Propyl]

[0031] Eine bei 0°C abreagierte Mischung von 5 mmol Methyltriphenylphosphonium-bromid und 5 mmol Butyllithium in 25 ml Tetrahydrofuran wurde binnen 10 min mit einer Lösung von 4,5 mmol 4-Propyl-2-(3,4,5-trifluorbenzyliden)-cyclohexanon [hergestellt aus 4-Propylcyclohexanon und 3,4,5-Trifluorbenzaldehyd analog Walton, J. Org.Chem.22, 1161 (1957) in 5 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 4 h bei Raumtemperatur wurde auf 50 ml Wasser gegeben, zweimal mit je 25 ml tert-Butylmethylether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, einrotiert und mit Heptan über Kieselgel chromatografiert. Das erhaltene Rohprodukt [(22) aus Schema 1 mit R<sup>1</sup> = Propyl, L<sup>2</sup> = L<sup>3</sup> = F, X = F] wurde in 1 l Benzol gelöst und unter Kühlung in einer Umlaufapparatur mit einer 450-W-UV-Lampe bestrahlt. Nach 8 h wurde die Reaktionslösung einrotiert und der Rückstand über Kieselgel mit Heptan-Dichlormethan 9 : 1 chromatografiert. Nach Umkristallisation aus Acetonitril wurden farblose Kristalle erhalten.

[0032] Analog werden erhalten:

2-Methyl-5,6,7-trifluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Ethyl-5,6,7-trifluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Butyl-5,6,7-trifluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Pentyl-5,6,7-trifluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-(4-Ethylcyclohexyl)-5,6,7-trifluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-2-methyl-6-trifluormethoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-2-ethyl-6-trifluormethoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-2-propyl-6-trifluormethoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-2-butyl-6-trifluormethoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-2-pentyl-6-trifluormethoxy-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

[0033] Analog Beispiel 1 wird 4-Brom-5,7-difluor-2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen erhalten. Daraus lassen sich herstellen:

6-Cyano-5,7-difluor-2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-2-ethyl-6-(3,4,5-trifluorphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

In Homologisierung dieser Vorgehensweise sind erhältlich:

6-Cyano-2-methyl-5,7-difluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

6-Cyano-5,7-difluor-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Butyl-6-cyano-5,7-difluor-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

6-Cyano-5,7-difluor-2-pentyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Methyl-5,7-difluor-6-(3,4,5-trifluorphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Propyl-5,7-difluor-6-(3,4,5-trifluorphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Butyl-5,7-difluor-6-(3,4,5-trifluorphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Pentyl-5,7-difluor-6-(3,4,5-trifluorphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-6-(3,5-difluor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-6-(3,5-difluor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-6-(3,5-difluor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-propyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

2-Butyl-5,7-difluor-6-(3,5-difluor-4-trifluormethoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

5,7-Difluor-6-(3,5-difluor-4-trifluormethoxyphenyl)-2-pentyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracen

## Beispiel 2

2-Propyl-5,6,7-trifluoranthracen [(Ih) mit R<sup>6</sup> = Propyl]

[0034] Eine Lösung von 2 mmol der Verbindung aus Beispiel 1 wird mit der äquimolaren Menge 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon in Toluol bis zum Ende der Reaktion zum Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wird in Toluol über Kieselgel chromatografiert, die produkthaltigen Fraktionen vereinigt, einrotiert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

[0035] Analog werden erhalten:

2-Methyl-5,6,7-trifluor-anthracen

2-Ethyl-5,6,7-trifluor-anthracen

2-Butyl-5,6,7-trifluor-anthracen

2-Pentyl-5,6,7-trifluor-anthracen

sowie analoge 6-Alkyl-1,2, 3-trifluoranthracene.

## Beispiel 3

[0036] Eine nematische Testmischung MLC-9000-100 (Hersteller: Merck KGaA, Darmstadt) wird mit 5% der Verbindung aus Beispiel 1 versetzt; man erhält folgende Verbesserungen gegenüber den in Klammern benannten Vergleichswerten der Mischung MLC-9000-100 ( $\square$  = Rotationsviskosität):

$\square n = 0.120$  (0.1137);  $\square = 191$  mPas (201 mPas)

## Beispiel

[0037] Eine chiral-smektische-C-Mischung bestehend aus

2-(4-Heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin 19,6%

5-Nonyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin 19,6%

5-Nonyl-2-(4-nonyloxyphenyl)pyrimidin 19,6%

2-(2,3-Difluor-4-heptyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin 6,5%

5 2-(2,3-Difluor-4-octyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin 6,5%

2-(2,3-Difluor-4-nonyloxyphenyl)-5-nonylpyrimidin 6,5%

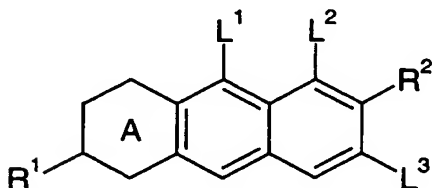
5-Hexyloxy-2-(4-hexyloxyphenyl)pyrimidin 19,6%

(S)-4-[4'-(2-Fluorooctyloxy)biphenyl-4-yl]-1-heptylcyclohexanecarbonitril 2,0%

10 wird mit 5% der Verbindung aus Beispiel 1 versetzt; die resultierende Mischung weist eine 9%ige Verbesserung der Schaltzeit auf.

## Patentansprüche

### 1. Verbindungen der Formel (I)



(I)

worin bedeuten:

L¹, L², L³ gleich oder verschieden H oder F, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von L¹, L², L³ F sein muss

R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder

b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenylen-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder

c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

R² Wasserstoff, F, Cl, CN, -NCS, CF₃, CHF₂, CH₂F, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OCH₂CF₃, OCH=CF₂ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -C(=O)O-, -O-C(=O)-, -O-C(=O)-O-, -C(=O)- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder

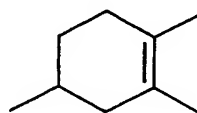
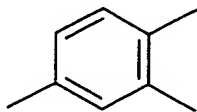
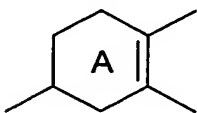
b) eine CH₂-Gruppe durch -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder

c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder oder die Gruppierung -M²-A²-R³, worin bedeuten

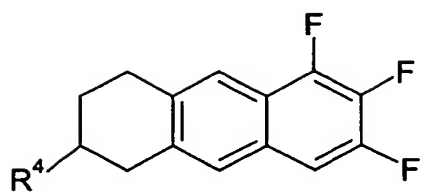
M² -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CF₂-O-, -O-CF₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -O-CO-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CF₂-CF₂-, -(CH₂)₄-, -OC(=O)CF=CF- oder eine Einfachbindung bedeutet

A² 1,4-Phenylen, worin ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CN und/oder COF₃ oder bis zu drei H-Atome durch F ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei H-Atome durch CH₃ und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, worin ein H-Atom durch CH₃ oder F ersetzt sein kann oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeutet

R³ dieselbe Bedeutungsmöglichkeiten wie R² hat, ausgenommen -M²-A²-R³, oder für einen der folgenden Reste steht

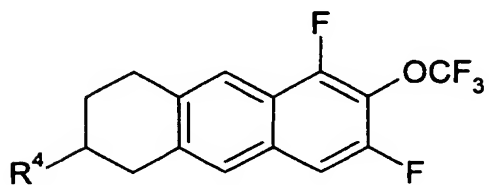


### 2. Verbindungen nach Anspruch 1 entsprechend den Formeln (Ia) bis (Ii)



(la)

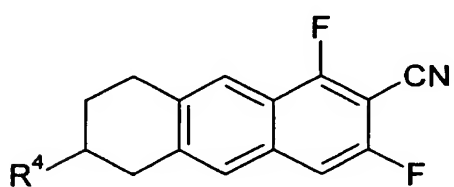
5



(lb)

10

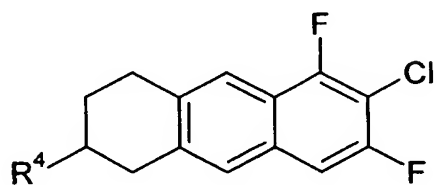
15



(lc)

20

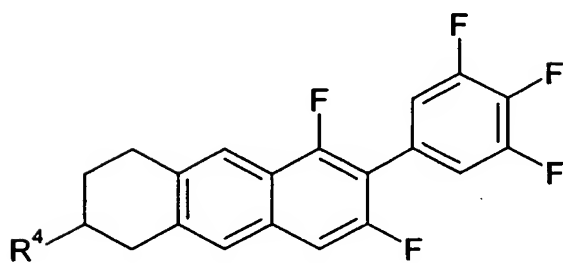
25



(ld)

30

35



(le)

40

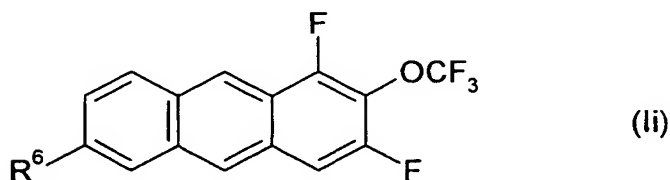
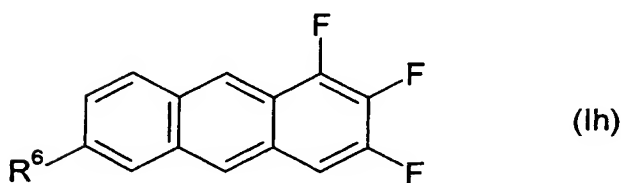
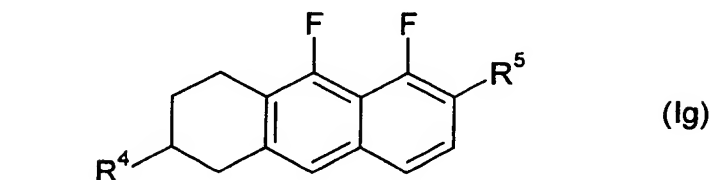
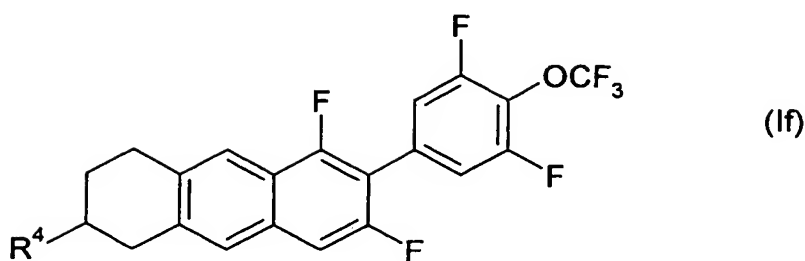
45

50

55

60

65



worin bedeuten

$R^4$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, worin eine nicht terminale  $CH_2$ -Gruppe durch -O- ersetzt sein kann und/oder eine  $CH_2$ -Gruppe durch Cyclohexan-1,4-diyl oder Phenylen-1,4-diyl ersetzt sein kann

$R^5$  Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-,  $-C(=O)O-$ ,  $-O-C(=O)-$ , oder  $-Si(CH_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder

b) eine  $CH_2$ -Gruppe durch  $-C \equiv C-$ , Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder

c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können oder die Gruppierung  $-M^2-A^2-R^3$ , worin bedeuten

$M^2$   $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-CF_2-O-$ ,  $-O-CF_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CO-O-$ ,  $-O-CO-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CF_2-CF_2-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-OC(=O)CF=CF-$  oder eine

$A^2$  1,4-Cyclohexylen, worin ein oder zwei H-Atome durch  $CH_3$  und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, worin ein H-Atom durch  $CH_3$  oder F ersetzt sein kann oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl

$R^3$  Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkenylrest mit 2 bis 12 C-Atomen, worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-,  $-C(=O)O-$ ,  $-O-C(=O)-$ , oder  $-Si(CH_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder

b) eine  $CH_2$ -Gruppe durch  $-C \equiv C-$ , Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl ersetzt sein kann und/oder

c) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können

$R^6$  ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen worin

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale  $CH_2$ -Gruppen durch -O-,  $-C(=O)O-$ ,  $-O-C(=O)-$  oder  $-Si(CH_3)_2-$  ersetzt sein können und/oder

b) eine nicht dem Ringsystem benachbarte  $CH_2$ -Gruppe durch  $-C \equiv C-$  oder  $-CH=CH-$  ersetzt sein kann und/oder

c) eine  $-CH_2$ -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl ersetzt sein kann und/oder

d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 in Flüssigkristallmischungen.

4. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und/oder 2.
5. Flüssigkristallmischung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Flüssigkristallmischung enthält.
6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens drei weitere Komponenten von smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen enthält. 5
7. Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie chiral-smektisch ist.
8. Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie nematisch oder cholesterisch ist.
9. Flüssigkristalldisplay, enthaltend eine Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 8. 10
10. Flüssigkristalldisplay nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Display im ECB-, IPS- oder VA-Anzeigemodus betrieben wird und eine Flüssigkristallmischung nach Anspruch 8 enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)